

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 07 713.8 /

Anmeldetag: 24. Februar 2003 /

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung freifließender Ionenaustauscher

IPC: C 08 J, C 09 D, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Herstellung freifließender Ionenaustauscher

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dauerhaft freifließender Kationenaustauscher und Anionenaustauscher in monodisperser oder heterodisperser Form sowie dauerhaft freifließender Mischungen von Kationenaustauschern und Anionenaustauschern.

Die Fliessfähigkeit von Ionenaustauschern ist eine wichtige Eigenschaft für ihre technische Handhabung bei der Weiterverarbeitung, Abpackung und Anwendung. Besonders wichtig ist diese Fliessfähigkeit, wenn die Ionenaustauscher über Trichter oder andere Abfüllsysteme mit kleinen Auslauföffnungen in Kartuschen oder Kleinfilter abgefüllt werden sollen. Derartige Kartuschen und Kleinfilter werden z. B. in Haushalten zur Aufbereitung von Trinkwasser oder zur Enthärtung des Leitungswassers eingesetzt, um Verkalkungen zu verhindern und störende Ionen zu entfernen.

Herkömmliche Ionenaustauscher weisen im Allgemeinen nach ihrer Herstellung keine ausreichende Fließfähigkeit auf. Insbesondere zeigen monodisperse Ionenaustauscher eine schlechte Fliessfähigkeit, was auf ein starkes Haften der Perlen untereinander wegen der Ausbildung regelmäßiger und dichter Kugelpackungen zurückgeführt werden kann. Mit monodispers werden solche Ionenaustauscher bezeichnet, die eine enge oder sehr enge Teilchengrößenverteilung aufweisen.

Die Herstellung heterodisperser vernetzter Perlpolymerisate wird beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A21, 363-373, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992 beschrieben. Durch Sulfonierung erhält man daraus heterodisperse Kationenaustauscher, wie sie beispielsweise in der DE-A 19 644 227 beschrieben werden. Heterodisperse gelförmige oder makroporöse Anionenaustauscher erhält man daraus beispielsweise entweder nach dem Phthalimidverfahren gemäß DE-A 2 161 628 oder DE-A 2 215 956 oder nach dem Chlorätherverfahren gemäß US-A 4 207 398 oder US 5 726 210.

Die Herstellung monodisperser Ionenaustauscher wird beispielsweise in den Patentschriften US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, EP-A 0 098 130, EP-A 0 101 943, EP-A 0 418 603, EP-A 0 448 391, EP-A 0 062 088 und US-A 4 419 245 beschrieben, deren Inhalte in Bezug auf die Herstellung monodisperser Ionenaustauscher von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst werden.

Die genannten Literaturstellen und Schutzrechte sollen nur als Beispiele für Ionenaustauscher dienen, wo das erfindungsgemäße Verfahren zur Freifließbarkeit angewendet werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren ist durchaus auch bei Ionenaustauschern anwendbar, die durch alternative Verfahren erhältlich sind.

In der EP-A 0 868 212 werden Verfahren zur Herstellung freifließender oder temporär freifließender stark saurer Kationenaustauscher hergestellt nach WO 97/23517 beschrieben. Aus den Beispielen geht hervor, dass es sich vorzugsweise um Ionenaustauscher mit heterodisperser Teilchengrößenverteilung handelt.

Nach einer Variante der EP-A 0 868 212 wird die freie Fließbarkeit dadurch erreicht, dass der stark saure Kationenaustauscher nach der Filtration mit wässrigen Lösungen oberflächenaktiver Stoffe behandelt wird. Als oberflächenaktive Stoffe werden dabei nichtionogene Tenside, wie Anlagerungsprodukte von Etylen- und Propylenoxid an natürliche Fettalkohole der Kettenlängen C_{12} - C_{14} oder Alkylphenolpolyethylenglykolether, kationische und amphotere Tenside oder Emulgatoren, wie Fettalkoholpolyalkylenglykolether oder anionische Tenside, wie Paraffinsulfonate genannt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist allerdings, dass die Wirkung der Tenside nicht immer dauerhaft ist und dass das Verfahren bei monodispersen Ionenaustauschern weniger wirksam ist. Außerdem führt das Verfahren der EP-A 0 868 212 bei Anionenaustauschern und Austauschermischungen nicht zu fließfähigen Produkten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung fließfähiger Ionenaustauscher, welches für alle Austauschertypen und alle Kornverteilungen anwendbar ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung fließfähiger Ionenaustauscher durch Behandlung mit mindestens einem oberflächenaktiven Stoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der oberflächenaktive Stoff ein Organopolysiloxanpolyether ist.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Behandlung des Ionenaustauschers mit dem Polyetherpolysiloxan in wässriger Suspension unter Einleitung von Luft, Stickstoff oder anderen Gasen in Anwesenheit eines Öls.

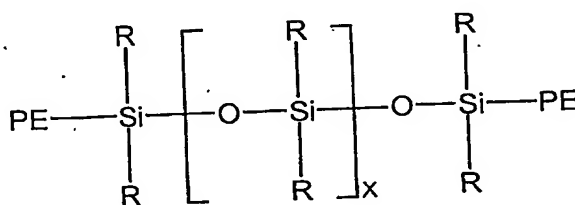
Das erfindungsgemäße Verfahren zur Verbesserung der Freifließbarkeit von Ionenaustauschern mittels Organopolysiloxanpolyethern ist geeignet für makroporöse oder gelförmige Anionenaustauscher oder Kationenaustauscher, bevorzugt für gelförmige Anionenaustauscher oder gelförmige Kationenaustauscher.

Mit Fließfähigkeit im Sinne der Erfindung ist gemeint, dass die Schüttung des Ionenaustauschers unter Einfluss der Schwerkraft ohne Anwendung zusätzlicher Kräfte transportiert werden kann. In der Praxis erfolgt die Bewertung der freien Fließfähigkeit mit einem Trichtertest, der in der EP-A 0 868 212 beschrieben ist.

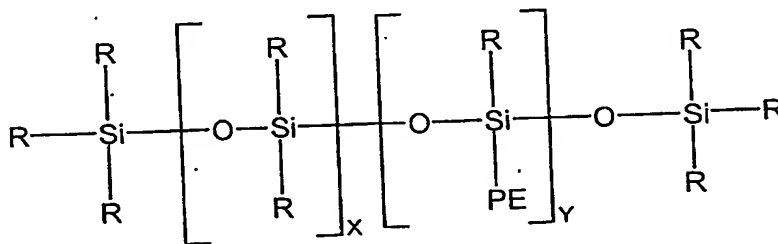
Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle bekannten Ionenaustauscher dauerhaft frei fließend eingestellt werden. Besonders wertvoll ist das Verfahren für gelförmige Ionenaustauscher, die im allgemeinen ohne besondere Nachbehandlung nur sehr schlecht fließfähig sind. Gut geeignet ist das Verfahren bei stark sauren Kationenaustauschern, stark und mittel basischen Anionenaustauschern sowie deren Mischungen. Besonders gut geeignet ist das Verfahren zur Herstellung fließfähiger Kationenaustauscher gemäß EP-A 1 000 659 und Anionenaustauscher gemäß EP-A 1 000 660.

Als oberflächenaktive Stoffe werden erfindungsgemäß Organopolysiloxanpolyether eingesetzt. Bei den Organopolysiloxanpolyethern handelt es sich um oligomere oder polymere Verbindungen mit Organopolysiloxan- und Polyethersequenzen.

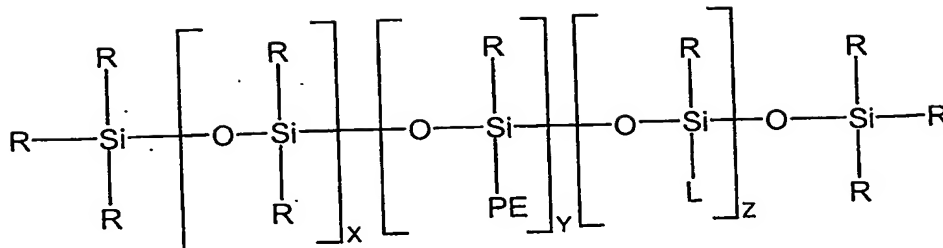
- 5 Die Polysiloxansequenzen bestehen vorzugsweise aus Polyalkylsiloxansequenzen, in ganz bevorzugter Weise aus Polymethylsiloxansequenzen. Die Polyethersequenzen sind vorzugsweise aus Ethylenoxid-, Propylenoxyd oder Mischungen aus Propylenoxyd und Ethylenoxyd aufgebaut. Die Organopolysiloxanpolyether können eine Block- oder Kammstruktur aufweisen. Organopolysiloxanpolyether, die zusätzlich
- 10 Alkylgruppen, Aminogruppen, Hydroxygruppen, Acryloxygruppen und/oder Carboxygruppen enthalten sind ebenfalls gut geeignet. Polyethermodifizierte Trisiloxane, d.h. Organopolysiloxanpolyether mit Polysiloxansequenzen aus drei Siloxaneinheiten, sind ebenfalls gut geeignet.
- 15 Besonders gut geeignete Organopolysiloxanpolyether im Sinne der vorliegenden Erfindung entsprechen den Formeln I, II und III.



Formel I



Formel II



Formel III

5

worin

PE für $(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-(\text{OC}_3\text{H}_6)_m-\text{OH}$ mit n, m unabhängig von einander für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht,

10

X für 1 bis 200, vorzugsweise für 1 bis 25 steht,

Y für 1 bis 50, vorzugsweise für 2 bis 10 steht,

15

Z für 1 bis 50, vorzugsweise für 2 bis 10 steht,

L für C_2 bis C_{18} -Alkyl, bevorzugt für C_2 bis C_8 -Alkyl steht und

R für C_1 bis C_4 -Alkyl, bevorzugt für C_1 bis C_5 -Alkyl, besonders bevorzugt für Ethyl oder Methyl, ganz besonders bevorzugt für Methyl steht.

20

Die erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden Organopolysiloxanpolyether werden beispielsweise in EP 0 612 754 B1 beschrieben, deren Inhalt von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst wird.

25

Die Molmassen (Gewichtsmittel) der erfindungsgemäß geeigneten Organopolysiloxanpolyether beträgt 200 bis 20 000, vorzugsweise 300 bis 3000, besonders bevorzugt 400 bis 1000.

5 Die Organopolysiloxanpolyether werden in einer Menge von 0,4 g bis 15 g, vorzugsweise in einer Menge von 1 g bis 8 g pro Liter Ionenaustauscher eingesetzt.

10 Die Behandlung des Ionenaustauschers mit einem Organopolysiloxanpolyether kann als feuchtes Produkt auf einer Nutsche, in wässriger Suspension in einem Reaktor oder als Festbett oder Wirbelbett in einer Säule durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Behandlung in einer Säule, wobei der Organopolysiloxanpolyether gelöst in 0,2 bis 10 l Wasser, vorzugsweise 0,3 bis 3 l Wasser, zugeetzt wird.

15 Es hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen, während der Behandlung Luft, Stickstoff oder ein anderes inertes Gas durch die wässrige Suspension zu leiten. Auf diese Weise werden Ionenaustauscher mit besonders günstigen Fließeigenschaften erhalten.

20 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Behandlung des Ionenaustauschers mit Organopolysiloxanpolyether in Anwesenheit eines Öls. Das Öl setzt die Schaumbildung bei der Anwendung von Luft oder Stickstoff herab und beeinträchtigt nicht die Wirkung des Organopolysiloxanpolyethers.

25 Als Öl werden Stoffe auf der Basis von organischen Ölen, organisch modifizierten Siloxanen, Siliconen, Mineralölen, Polyethern und anderen hydrophoben Stoffen eingesetzt. Bevorzugt werden Mineralöle oder Siliconöle auf der Basis von Polydimethylsiloxan eingesetzt. Gut geeignet sind auch Mischungen verschiedener Öle.

30 Die Öle werden in einer Menge von 0,2 g bis 8g, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 g bis 4 g pro Liter Ionenaustauscher eingesetzt.

Die erfindungsgemäß mit Organopolysiloxanpolyether behandelten monodispersen oder heterodispersen Ionenaustauscher weisen eine außerordentlich gute Fließfähigkeit auf, die auch nach längerer Lagerzeit von mehreren Monaten auch bei erhöhter Temperatur (z.B. 50°C) oder tiefer Temperatur (z.B. -10°C) voll erhalten bleibt. Die

5 Produkte eignen sich besonders gut für die Befüllung von Filtern und Kartuschen.

Beispiele

Prüfung der Fließfähigkeit

5 **Beschreibung des Trichters zur Prüfung der Fließbarkeit**

10 Das zu prüfende Harzmuster wird von oben in den unten verschlossenen Trichter (Fig. 1) eingefüllt, wobei der Trichter vollständig mit Harz gefüllt wird. Zur Prüfung der Fließfähigkeit wird die untere Öffnung des Trichters geöffnet und die Zeit bis zur vollständigen Entleerung des Trichters gemessen. Als fließfähig gilt ein Harz, wenn der Trichter in einer Zeit kleiner 15 Sekunden vom Harz frei geflossen ist. 15 Sekunden sind die Zeit, die in der Praxis zum Befüllen einer Katusche mit Harzmaterial zur Verfügung stehen. Nicht fließfähige Harze verbleiben im Trichter und fließen nicht ab.

15

Beispiel 1 Vergleich ohne oberflächenaktiven Stoff

20 In eine Glassäule mit einem Durchmesser von 15 cm und einer Länge von 70 cm werden 500 ml Kationenaustauscher, hergestellt nach EP-A 1 000 659 eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 ml Wasser durchgepumpt. Anschließend lässt man das Wasser wieder abfließen und pumpt es von neuem durch das Harz. Danach wird 30 Minuten lang Luft durch die Suspension geblasen. Die gesamte Suspension wird auf eine Nutsche gegeben und 5 Minuten lang abgesaugt. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter gefüllt zur Bestimmung der Fließfähigkeit. Die Harzmasse fließt nicht aus dem Trichter ab.

25

Beispiel 2 Vergleich mit oberflächenaktiven Stoff gemäß EP-A 0 868 212

30 In eine Glassäule mit einem Durchmesser von 15 cm und einer Länge von 70 cm werden 500 ml Kationenaustauscher, hergestellt nach EP-A 1 000 659 eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 ml einer 0,5 gew.-%igen wässrigen Lösung des

Emulgators Mersolat K 30[®], einem anionischen Tensid vom Typ der Paraffinsulfonate der EP-A 0 868 212, durchgepumpt. Anschließend lässt man die Lösung wieder abfließen und pumpt sie von neuem durch das Harz. Danach wird 30 Minuten lang Luft durch die Suspension geblasen. Die gesamte Suspension wird auf eine Nutsche gegeben und 5 Minuten lang abgesaugt. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter zur Bestimmung der Fließfähigkeit gefüllt. Die Harzmasse fließt nicht aus dem Trichter ab.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

In eine Glassäule, Durchmesser 15 cm, Länge 70 cm, werden 500 ml nicht fließfähiger Kationenaustauscher, hergestellt nach EP-A 1 000 659 eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 g einer wässrigen Lösung, die 0,5 gew.-%ig an alkoxylierten Organopolysiloxanpolyetheren sowie 0,25 gew.-%ig an Entschäumer ist, durchgepumpt. Anschließend lässt man die Lösung wieder abfließen und pumpt sie von neuem durch das Harz. Die gesamte Suspension wird auf eine Nutsche gegeben und 5 Minuten lang abgesaugt. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter zur Bestimmung der Fließfähigkeit gefüllt. Die Harzmasse fließt in 3 Sekunden vollständig aus dem Trichter ab.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

In eine Glassäule, Durchmesser 15 cm, Länge 70 cm, werden 500 ml nicht fließfähiger Kationenaustauscher, hergestellt nach EP-A 1 000 659 eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 ml einer wässrigen Lösung, die 0,5 gew.-%ig an alkoxylierten Organopolysiloxanpolyetheren sowie 0,25 gew.-%ig an Entschäumer ist, durchgepumpt. Anschließend lässt man die Lösung wieder abfließen und pumpt sie von neuem durch das Harz. Danach wird 30 Minuten lang Luft durch die Suspension geblasen. Die gesamte Suspension wird auf eine Nutsche gegeben und 5 Minuten lang abgesaugt. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter

zur Bestimmung der Fließfähigkeit gefüllt. Die Harzmasse fließt in 2 Sekunden vollständig aus dem Trichter ab.

Beispiel 5

5

In eine Glassäule, Durchmesser 15 cm, Länge 70 cm, werden 500 ml einer Mischung bestehend aus 250 ml nicht fließfähigem Kationenaustauscher, hergestellt nach EP-A 1 000 659, sowie 250 ml nicht fließfähigem Anionenaustauscher, hergestellt nach EP-A 1 000 660, eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 ml Wasser durchgepumpt. Anschließend lässt man das Wasser wieder abfließen und pumpt es von neuem durch das Harz. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter zur Bestimmung der Fließfähigkeit gefüllt. Die Harzmasse fließt nicht aus dem Trichter ab.

10

15 **Beispiel 6** (erfindungsgemäß)

In eine Glassäule, Durchmesser 15 cm, Länge 70 cm, werden 500 ml einer Mischung bestehend aus 250 ml nicht fließfähigem Kationenaustauscher, hergestellt nach EP-A 1 000 659, sowie 250 ml nicht fließfähigem Anionenaustauscher, hergestellt nach EP-A 1 000 660, eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 ml einer wässrigen Lösung, die 0,5 gew.-%ig an alkoxylierten Organopolysiloxanpolyetheren sowie 0,25 gew.-%ig an Entschäumer ist durchgepumpt. Anschließend lässt man die Lösung wieder abfließen und pumpt sie anschließend von neuem durch das Harz. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter zur Bestimmung der Fließfähigkeit gefüllt. Die Harzmasse fließt in 2 Sekunden aus dem Trichter ab.

20

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von dauerhaft freifließenden Ionenaustauschern durch Behandlung mit mindestens einem oberflächenaktiven Stoff, dadurch gekennzeichnet, dass der oberflächenaktive Stoff ein Organopolysiloxanpolyether ist.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Organopolysiloxanpolyether eine Molmasse von 200 bis 20 000 aufweist.
10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Organopolysiloxanpolyether eine Molmasse von 300 bis 3 000 aufweist.
4. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zur Behandlung der Ionenaustauscher eine Kombination wässriger Lösungen aus Organopolysiloxanpolyether und Öl angewendet wird.
15
5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Organopolysiloxanpolyether in einer Menge von 0,4 g bis 15 g pro Liter Ionenaustauscher eingesetzt wird.
20
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Organopolysiloxanpolyether in 0,5 Gramm bis 20 Gramm pro Liter wässriger Lösung angewendet wird.
25
7. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Öl in einer Menge von 0,2 g bis 8 g pro Liter Ionenaustauscher eingesetzt wird.
8. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der Ionenaustauscher in wässriger Suspension zusätzlich unter Einleitung von Luft, Stickstoff oder anderen Gasen erfolgt.
30

9. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der Ionenaustauscher in wässriger Suspension in einer Säule erfolgt.

5

10. Verwendung von freifließenden Ionenaustauschern hergestellt gemäß der Ansprüche 1 bis 9 zur Befüllung von Kartuschen und Filtern.

11. Kartuschen enthaltend freifließende Ionenaustauscher hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 9.

10

12. Verwendung von Organopolysiloxanpolyethern zur Erzielung der Freifließbarkeit von Ionenaustauschern.

Verfahren zur Herstellung freifließender Ionenaustauscher

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dauerhaft freifließender Kationenaustauscher und Anionenaustauscher in monodisperser oder heterodisperser Form sowie dauerhaft freifließender Mischungen von Kationenaustauschern und Anionenaustauschern durch den Einsatz von Organopolysiloxanpolyethern.

Fig. 1

